

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/96403 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C08B 31/12, D21H 17/28, C02F 1/56

(74) Mandataires : BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet  
Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09  
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01801

(22) Date de dépôt international : 11 juin 2001 (11.06.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/07533

13 juin 2000 (13.06.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MERLE  
DU BOURG [FR/FR]; 2, place Massenet, F-59110 La  
Madeleine (FR). LADRET, Marika [FR/FR]; 2, rue de  
la Chapelle, F-59840 Lompret (FR). LAMBIN, Anne  
[FR/FR]; 127, rue Rabelais, F-59160 Lomme (FR).  
COUDEVYLLE, Jean-Luc [FR/FR]; 8, rue des Epoux  
Delepierre, F-59320 Emmerin (FR). DOBROGOSZCZ,  
Edmond [FR/FR]; 27, rue Gambetta, F-62980 Vermelles  
(FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*(54) Title: PAPER-MAKING OR NON PAPER-MAKING USE OF A STARCHY COMPOSITION CONTAINING A SELECTED  
CATIONIC STARCH MATERIAL(54) Titre : UTILISATION PAPETIERE ET NON PAPETIERE D'UNE COMPOSITION AMYLACEE CONTENANT UNE MA-  
TIERE AMYLACEE CATIONIQUE SELECTIONNEE(57) Abstract: The invention concerns the use, as paper-making additive other than a standard mass additive or water treatment  
additive, of a starchy composition containing at least a cationic starch material. The invention is characterised in that said composition  
has: a fixed nitrogen proportion not more than 2 %, preferably between 0.1 and 1.9 %, said percentages being expressed in dry  
weight relative to the composition dry weight, and a viscosity, determined in accordance with a test A, of not more than 1600 mPa.s,  
preferably between 5 and 1500 mPa.s. Some of the starchy compositions, selected on the basis of their fixed nitrogen proportion and  
their viscosity, are also useful in numerous other fields of application, and in particular as mass additives in paper-making.(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation, comme additif de papeterie autre qu'un additif de masse classique ou comme additif  
de traitement des eaux, d'une composition amylacée contenant au moins une matière amylacée cationique, caractérisée en ce que  
ladite composition présente: un taux d'azote fixé au plus égal à 2 %, de préférence compris entre 0,1 et 1,9 %, ces pourcentages étant  
exprimés en poids sec par rapport au poids sec de composition, et une viscosité, déterminée selon un test A, au plus égale à 1600  
mPa.s, de préférence comprise entre 5 et 1500 mPa.s. Certaines des compositions amylacées, sélectionnées par leur taux d'azote fixé  
et leur viscosité, sont en outre utilisables dans de nombreux autres domaines applicatifs et notamment comme additifs de papeterie  
de masse.

**UTILISATION PAPETIERE ET NON PAPETIERE D'UNE  
COMPOSITION AMYLACEE CONTENANT UNE MATIERE AMYLACEE  
CATIONIQUE SELECTIONNEE**

5           La présente invention a pour objet l'utilisation,  
comme additif de papeterie autre qu'un additif de masse  
classique ou comme additif de traitement des eaux  
industrielles, d'une composition amylacée contenant une  
10           matière amylacée cationique présentant des caractéristiques  
particulières de taux d'azote fixé et de viscosité.

Elle concerne également un procédé de préparation de  
ladite composition amylacée.

15           Elle vise enfin, en tant que produit industriel  
nouveau, une composition amylacée du genre en question dont  
la matière amylacée cationique est sélectionnée de manière  
telle que ladite composition est également utilisable,  
entre autres, comme additif de masse classique.

20           Par « additif de masse classique » au sens de la  
présente invention, on entend toute composition utilisée  
spécifiquement :

- en partie humide (« wet end ») de la machine à papier, et
- en vue d'améliorer et apte à améliorer, seule et directement, la rétention des fibres et/ou charges,
- 25           l'égouttage et les caractéristiques physiques du papier.

L'utilisation classique d'amidons cationiques comme  
additifs de masse est décrite, par exemple, dans les  
brevets BE 626.712, EP 139.597, EP 603.727, WO 97/46591 et  
JP 11-12979 (résumé).

30           De manière courante, l'additif classique de masse est  
mis en œuvre au plus tôt au niveau de l'enceinte connue de

l'homme de l'art sous la dénomination de « cuvier machine » (« machine chest ») et au plus tard à un niveau situé juste avant l'enceinte connue de l'homme de l'art sous la dénomination de « caisse de tête » (« headbox ») de la machine à papier proprement dite.

De manière très classique, l'additif de masse est mis en œuvre au sein d'une composition fibreuse de pâte dite diluée, dont la concentration en matières en suspension est généralement au plus égale à 20 g/l.

Par « additif de papeterie autre qu'un additif classique de masse », on entend toute composition susceptible d'être utilisée dans l'une, au moins, des applications papetières autres que celle spécifique précitée d'additif classique de masse et/ou d'être utilisée à, au moins, un niveau autre que les niveaux d'introduction précités d'un additif classique de masse.

L'additif de papeterie autre qu'un additif classique de masse peut notamment être mis en œuvre :

- au niveau du cuvier machine ou en amont de celui-ci, par exemple au niveau de l'une quelconque des enceintes connues de l'homme de l'art sous les dénominations de « pulpeur » (« pulper ») « cuvier mélange » (« mixing chest ») , « cuvier cassés » (« broke chest »), voire dès la sortie de l'usine à pâte, et/ou

- au niveau même des équipements de formation de feuille proprement dite et/ou

- en aval de ces dispositifs de formation de feuille, notamment au niveau des dispositifs de crêpage, surfaçage, ou couchage, ou plus généralement de tout dispositif de traitement, par exemple de pulvérisation ou d'enduction,

d'une feuille dont la teneur en eau est, avant traitement, inférieure à 60 % environ, et/ou

- au niveau de la préparation de compositions d'additifs papetiers contenant des matières actives de nature non amylacée.

Par « additif de papeterie autre qu'un additif de masse classique » au sens de la présente invention, on entend en particulier toute composition se présentant sous forme solide, liquide ou pâteuse, par exemple sous la forme d'une poudre s'écoulant librement, d'une dispersion aqueuse, d'une émulsion ou d'une solution colloïdale, et utile en tant qu'agent de réduction des substances gênantes, notamment de nature anionique, contenues dans les circuits d'eau et/ou retenues sur les équipements des procédés papetiers.

On entend également, entre autres, toute composition utile dans la préparation des compositions d'agents de collage utilisées en papeterie, notamment en tant qu'agent de protection desdits agents.

Par « additif de traitement des eaux industrielles » au sens de la présente invention, on entend notamment toute composition utile, en particulier, comme agent de clarification et/ou de purification des eaux issues des activités humaines ou industrielles ou destinées aux dites activités, telles que par exemple les eaux destinées à l'alimentation humaine ou animale, les rejets des industries du textile et du cuir, du papier et du carton, d'extraction des minerais, des industries agro-alimentaires et des abattoirs.

Dans l'ensemble des domaines d'application précités autres que le domaine des additifs de masse, il est fait

appel couramment à des compositions à base de polymères d'origine naturelle ou synthétique, en particulier de nature cationique. Ceux-ci peuvent notamment consister en des matières amylacées cationiques comme décrit récemment dans :

- les brevets EP 626.022 et CA 2.160.103 concernant leur utilisation en tant qu'agents de réduction des substances gênantes, notamment anioniques, contenues dans les circuits papetiers.

- les brevets WO 97/35068 et WO 99/18288 concernant leur utilisation en tant qu'agents de protection des compositions de collage utilisées en papeterie, et

- les brevets US 5.543.056 et US 5.236.598 concernant leur utilisation en tant qu'additifs de traitement des eaux industrielles.

Le brevet EP 626.022 revendique l'usage, en tant qu'agent de réduction des substances gênantes dans les circuits d'eau papetiers, d'amidons cationiques présentant une densité de charge obligatoirement très élevée, à savoir de 1,5 à 3,5 meqv/g, et de préférence de 2 à 3 meqv/g. Ces gammes correspondent à des amidons cationiques présentant un taux d'azote total d'environ 2,1 à 4,9 %, de préférence d'environ 2,8 à 4,2 % (sec/sec). Le procédé de préparation des amidons cationiques utilisés à cette fin dans les exemples de ce brevet n'est aucunement décrit, y compris l'origine botanique des amidons testés.

Compte tenu cependant du niveau de cationicité requis, il apparaît clairement qu'au stade industriel, de tels amidons cationiques ne peuvent raisonnablement être préparés qu'en phase colle comme décrit, par exemple, dans

la demande de brevet WO 95/18157 publiée au nom du même déposant.

Les exemples de ce document envisagent la préparation de colles de féculles de pomme de terre hautement cationiques, caractérisées par un degré de substitution (« DS ») de 0,72 et 0,75 et ce, à partir de milieux réactionnels très concentrés, caractérisés par une matière sèche (« MS ») supérieure à 50 %, dont la moitié environ est apportée par le seul réactif de cationisation (« Raisicat 65 »).

La préparation même de telles compositions hautement cationiques et hautement concentrées implique d'ailleurs, selon lesdits exemples, une étape préalable d'oxydation de la fécule de pomme de terre par du peroxyde d'hydrogène.

Cependant, tant de manière intrinsèque qu'au niveau applicatif, de telles colles présentent un certain nombre d'inconvénients.

En premier lieu, et comme le confirment des analyses faites par la Demanderesse sur des produits commercialisés sous la dénomination « RAIFIX » par le titulaire des brevets EP 626.022 et WO 95/18157 susmentionnés, ces colles hautement cationiques présentent un taux de fixation de l'azote relativement bas, généralement inférieur à 65 %. Il en résulte notamment une quantité résiduelle élevée de réactif cationique et/ou de ses produits d'hydrolyse au sein même de telles compositions, ce qui nuit à leur efficacité réelle en tant qu'agents d'élimination des substances gênantes, notamment anioniques, présentes dans les circuits papetiers.

Par ailleurs, cette fixation très partielle du réactif cationique azoté rend difficilement envisageable

l'utilisation de ces colles comme additifs de traitement des eaux industrielles, en particulier des eaux destinées à l'alimentation humaine ou animale.

5 En outre, le pH élevé de ces colles, généralement supérieur à 9, peut poser des problèmes de sécurité et de corrosion inhérents à la préparation, à la manipulation et à l'utilisation de produits alcalins.

Enfin, les caractéristiques intrinsèques de ces colles font qu'elles sont généralement mal adaptées :

10 - du fait de leur viscosité relativement élevée, aux opérations de dilution puis d'introduction dans un milieu aqueux, ceci pouvant se traduire par des baisses ou des irrégularités d'efficacité de ces colles mais également, par voie de conséquence, des amidons (essentiellement  
15 cationiques) utilisés par ailleurs dans la masse des fibres papetières, et/ou

- du fait de leur hydrophilie élevée, aux opérations de séchage ou de prégélatinisation en vue d'obtenir des poudres ou des paillettes, puis de réhydratation desdites  
20 poudres ou paillettes.

Ces inconvénients sont d'ailleurs amplifiés pour des bases amylacées d'origine céréalière (maïs, blé notamment), la préparation ou l'utilisation de telles bases sous forme cationique n'étant aucunement exemplifiée dans les brevets  
25 EP 626.022 et WO 95/18157 précités.

Il en est d'ailleurs de même dans le brevet WO 99/18288 au nom du même déposant, qui revendique l'utilisation d'amidons également à hauts niveaux de cationicité (DS compris entre 0,15 et 1,30, de préférence  
30 entre 0,50 et 0,80), dans la préparation d'émulsions de colophane destinées au collage du papier. Il y est indiqué

que le taux d'azote total de ces amidons cationiques est préférentiellement de 3 à 5 % et idéalement de 3,5 %, de tels produits pouvant avantageusement être obtenus directement selon le procédé décrit dans le brevet  
5 WO 95/18157 précité.

Seules des féculles de pomme de terre présentant un taux d'azote total de 3,5 % sont exemplifiées dans ce document.

Dans le même domaine d'application, i.e la  
10 préparation de compositions d'agent de collage, le brevet WO 97/35068 préconise également la mise en œuvre d'amidons hautement cationiques présentant simultanément :

- un DS supérieur à 0,1, de préférence compris entre 0,4 et 1,0, et

- 15 - une densité de charge comprise entre 0,5 et 3,5 meqv/g, de préférence comprise entre 1,0 et 2,0 meqv/g.

Ainsi, le produit cationique utilisé sous forme dégradée et liquide dans les exemples de ce brevet présente un DS de 0,48 (soit un taux d'azote fixé théorique de 2,7 -  
20 2,8 % environ) et une densité de charge de 1,32 meqv/g. La nature botanique et les conditions de préparation, notamment de dégradation, ne sont cependant pas précisées.

Dans le domaine du traitement des eaux industrielles, il a été proposé récemment dans le brevet US 5.236.598,  
25 d'avoir recours à des amidons cationiques dont le DS se situe préférentiellement entre 0,01 et 0,2, c'est-à-dire significativement en deça de ceux revendiqués dans les brevets précités. Cependant, de tels amidons cationiques doivent être associés obligatoirement à des polyacrylamides  
30 hydrolysés pour être efficaces dans l'application considérée (traitement de rejets de peintures). En outre,



les auteurs exemplifient uniquement une fécule de pomme de terre cationique non dégradée, en l'occurrence le produit HI-CAT® 142 commercialisé par la Demanderesse, en association avec un polyacrylamide du fait que, selon leurs affirmations :

1) les bases amyliques autres que la fécule de pomme de terre, notamment l'amidon de maïs, ne sont pas adaptées (cf colonne 4, l. 62-66), et

2) le poids moléculaire de la fécule cationique n'est pas un paramètre critique (cf colonne 4, l. 44-45).

Dans le domaine particulier du traitement de l'eau potable, il a été également préconisé récemment d'associer, au sein de mélanges, un coagulant dit primaire tel que le chitosane ou un amidon cationique à une argile, cette dernière étant présente en proportions importantes dans lesdits mélanges.

La charge cationique des coagulants primaires testés, notamment des amidons cationiques, n'est pas expressément mentionnée. Il est rappelé cependant que le chitosane présente une haute densité de charge (cf colonne 5, l. 41-45). Aucune référence n'est par ailleurs faite à la dégradation éventuelle du coagulant primaire, notamment d'un amidon cationique, en vue de son utilisation.

Par contre, les auteurs privilégient là encore les amidons cationiques de base fécule de pomme de terre, seuls amidons cationiques exemplifiés.

Il résulte de ce qui précède qu'il n'existe pas à ce jour un moyen qui présente simultanément les avantages de pouvoir être :

- utilisé efficacement comme agent de réduction des substances gênantes, notamment anioniques, contenues dans

les circuits d'eau papetiers et/ou retenues sur les équipements de procédés papetiers, et, si possible, plus généralement comme additif papetier autre qu'un additif de masse classique,

- 5           - utilisé efficacement comme additif de traitement des eaux industrielles,
- éventuellement utilisé dans d'autres domaines, y compris la papeterie de masse,
- utilisé sous forme de colles, diluées ou non, de
- 10       suspensions aqueuses ou de formes solides telles que poudres ou paillettes,
- obtenu à partir de toutes bases amyliées, y compris des céréales, et
- obtenu, de manière simple et peu coûteuse, par des
- 15       procédés classiques de transformation, notamment de cationisation, des matières amyliées.

Et le mérite de la Société Demanderesse est d'avoir trouvé, après de nombreuses recherches, qu'un tel moyen pouvait consister en une composition amyliée présentant

20       des caractéristiques sélectionnées tant en termes de taux d'azote fixé que de viscosité.

De façon plus précise, la présente invention a pour objet l'utilisation, comme additif de papeterie autre qu'un additif de masse classique ou comme additif de traitement

25       des eaux, d'une composition amyliée contenant au moins une matière amyliée cationique, caractérisée en ce que ladite composition présente :

- 30       - un taux d'azote fixé au plus égal à 2 %, de préférence compris entre 0,1 et 1,9 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de la composition, et

- une viscosité, déterminée selon un test A, au plus égale à 1600 mPa.s, de préférence comprise entre 5 et 1500 mPa.s.

5 Le test A, utilisé pour mesurer la viscosité de ladite composition est applicable quelle que soit la forme de présentation de celle-ci, liquide, pâteuse ou solide.

10 Il consiste à mesurer, par toute méthode classique à la portée de l'homme de l'art, la matière sèche (MS) de ladite composition et selon le cas, à diluer ladite composition avec de l'eau distillée ou à la concentrer par tout moyen approprié non susceptible de modifier significativement le poids moléculaire moyen de la matière amylacée cationique qu'elle contient et ce, de façon à ajuster la MS de ladite composition à une valeur de 20 %.

15 En suite de quoi, on mesure de manière connue en soi, la viscosité Brookfield à 25°C et à 20 tours/minute de la composition résultante à 20 % de MS.

20 Selon une variante, la composition amylacée selon l'invention se présente sous forme solide, par exemple d'une poudre s'écoulant librement ou sous forme liquide, par exemple une colle, présentant une MS de 5 à 65 %, de préférence de 10 à 50 %. Cette matière sèche peut avantageusement être supérieure à 15 % et inférieure à 45 %, en particulier être comprise entre 18 et 40 %.

25 Il convient d'insister sur le fait que la matière sèche de la composition selon l'invention peut être constituée exclusivement ou quasi exclusivement d'au moins une matière amylacée cationique contenant ou non d'autres espèces issues de la cationisation mais également contenir  
30 un ou plusieurs autres composants, de préférence choisis parmi les amidons et dérivés de nature anionique ou non

ionique, les sucres hydrogénés tels que les hydrolysats d'amidon hydrogénés et le sorbitol, éventuellement cationisés, les produits cationiques d'origine non amylacée, les agents biocides et autres matières actives, papetières ou non.

Selon une variante préférentielle de la présente invention, la composition amylacée présente un taux d'azote fixé compris entre 0,2 et 1,5 % (sec/sec). De manière encore plus avantageuse, ce taux d'azote fixé est compris entre 0,4 et 1,5 % (sec/sec) et tout particulièrement entre 0,5 et 1,5 % (sec/sec).

De façon surprenante et inattendue, notamment en regard des enseignements du brevet EP 626.022 précité, la Société Demanderesse a en effet trouvé que des compositions amylacées présentant un taux d'azote fixé relativement peu élevé, i.e au plus égal à 2 %, de préférence sélectionné entre 0,1 et 1,9 % et notamment entre 0,2 et 1,5 %, associé à des caractéristiques de viscosité également particulières, pouvaient constituer des additifs papetiers très efficaces, en particulier comme agents de réduction des substances gênantes contenues dans les circuits papetiers et/ou retenues sur les équipements des procédés papetiers.

L'un des intérêts de telles compositions amylacées à taux d'azote fixé relativement peu élevé, est de pouvoir être obtenues aisément et efficacement selon une multitude de variantes. L'étape de cationisation peut être menée aussi bien en milieu aqueux comme décrit, par exemple, dans le brevet EP 139.597, qu'en phase sèche comme décrit, par exemple, dans le brevet FR 2.434.821 ou qu'en phase solvant et ce, de façon à permettre à un ou plusieurs groupement(s)

azoté(s) de nature électropositive, voire polyélectropositive, de se fixer sur toute matière amylacée contenue dans lesdites compositions.

Il convient d'insister sur le fait que les matières  
5 amylacées cationiques utilisables selon l'invention peuvent  
consister en des produits amphotères, c'est-à-dire en des  
produits qui sont à la fois cationiques et anioniques. Les  
substituants anioniques peuvent, à titre d'exemples, être  
choisis dans le groupe comprenant les groupements  
10 phosphates, phosphonates, sulfates, sulfoalkyles,  
carboxyles, carboxyalkyles et sulfocarboxyles.

Par « matière amylacée » au sens de la présente  
invention, on entend l'ensemble des amidons, d'origine  
naturelle ou hybride, y compris ceux issus de mutations ou  
15 manipulations génétiques. Lesdits amidons peuvent notamment  
être issus non seulement de pomme de terre, mais également  
de pomme de terre à haute teneur en amylopectine (pomme de  
terre waxy), de maïs, de blé, de blé à haute teneur en  
amylopectine (blé waxy), de maïs à haute teneur en  
20 amylopectine (maïs waxy), de maïs à haute teneur en  
amylose, de riz, de pois, d'orge ou de manioc, des coupes  
ou fractions qui peuvent en être faites ou obtenues telles  
que l'amylose, l'amylopectine, les coupes granulométriques  
connues de l'homme de l'art sous les vocables d'amidon de  
25 blé « A » et amidon de blé « B », et les mélanges  
quelconques d'au moins deux quelconques des produits  
susmentionnés, par exemple un mélange d'au moins un amidon  
de tubercule (féculé de pomme de terre notamment) et d'au  
moins un amidon de céréale (amidon de blé « A », blé « B »,  
30 maïs, maïs waxy notamment) ou de deux amidons de céréale.  
Les composés amylacés utilisables selon l'invention peuvent

également consister en des farines ou autres mélanges contenant amidon(s) et protéine(s) végétale(s), le composant « amidon(s) » étant majoritaire.

Il peut s'agir également de dérivés d'amidon, 5  
lesquels peuvent, comme il sera décrit par ailleurs, subir au moins un traitement supplémentaire de modification antérieurement, simultanément ou postérieurement à l'étape de cationisation.

Il peut s'agir notamment de dérivés issus de 10  
l'hydrolyse de l'amidon, en particulier de maltodextrines présentant un Dextrose Equivalent (« DE ») au plus égal à 5 environ comme le produit commercialisé sous la dénomination GLUCIDEX® 2 par la Demanderesse, et qui sont alors, dans le cadre de l'invention, cationisés après l'étape 15  
d'hydrolyse.

Comme mentionné précédemment, la composition amy lacée utilisable selon l'invention présente une viscosité, déterminée selon le test A susdécrit, au plus égale à 1600 mPa.s, de préférence comprise entre 5 et 1500 mPa.s.

De telles viscosités sont remarquablement peu élevées 20  
et impliquent généralement un traitement de modification, notamment de dégradation, de la matière amy lacée contenue dans ladite composition et ce, comme indiqué, soit antérieurement, soit simultanément, soit postérieurement à 25  
l'étape proprement dite de cationisation.

Ce traitement peut être effectué par tout moyen, en particulier chimique, enzymatique et/ou physique, connu de l'homme de l'art et apte à permettre l'obtention 30  
directement ou non d'une composition amy lacée présentant une viscosité, déterminée selon le test A, telle que revendiquée. Il peut être mené de manière continue ou

discontinue, en une ou plusieurs étapes, selon une multitude de variantes quant à la nature, la quantité ou la forme de présentation du moyen de modification, la température et la durée réactionnelles, la teneur en eau du milieu réactionnel, la nature du substrat (matière amylacée déjà cationisée ou non encore cationisée), etc. Il peut s'agir en particulier d'un traitement de fluidification par voie chimique, en milieu aqueux ou en phase sèche, comme ceux mentionnés ou décrits dans le brevet EP 902.037 au nom de la Demanderesse.

Il peut s'agir également, de manière avantageuse, d'un traitement de fluidification enzymatique (également dénommé conversion ou liquéfaction enzymatique), celui-ci pouvant être conduit, par exemple, selon les enseignements du brevet FR 2.149.640 publié par la Demanderesse. Ces moyens enzymatiques incluent des enzymes, thermostables ou non, de type  $\alpha$ -amylase d'origine bactérienne, fongique ou autres.

Il peut s'agir également, d'une autre manière avantageuse, d'un traitement permettant de convertir efficacement la matière amylacée cationique, dans un milieu aqueux, au moyen d'enzymes choisies dans le groupe comprenant les enzymes de branchement (EC 2.4.1.18) et les cyclodextrines glycosyltransférases ou « CGTases » (EC 2.4.1.19). Les enzymes de branchement peuvent notamment consister en des enzymes de branchement de l'amidon ou du glycogène, isolées d'algues ou de bactéries, telles que celles dont l'usage est décrit au niveau des brevets WO 00/18893 et WO 00/66633 au nom de la Demanderesse.

La Société Demanderesse a observé que les matières amylacées cationiques traitées, avant, pendant ou après

cationisation, par une enzyme de branchement présentaient, d'une manière générale, une stabilité au stockage encore améliorée en regard de celles traitées par une alpha amylase. Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que ce remarquable résultat est dû, au moins en partie, au fait qu'un traitement par enzyme de branchement permet d'obtenir des matières amylacées hydrolysées plus homogènes, i.e notamment dont les saccharides constitutifs résultants ont des masses moléculaires se répartissant sur une courbe de Gauss globalement plus régulière, plus symétrique et plus étroite que celle obtenue avec une alpha amylase. De préférence, le traitement par enzyme de branchement est effectué après l'étape de cationisation et il est d'ailleurs remarquable et surprenant que la présence de groupements cationiques, de taille relativement importante, ne perturbe pas l'action de transfert de chaînes oligo- ou polysaccharidiques de telles enzymes.

L'usage d'enzymes thermostables permet, si on le souhaite, la pratique de liquéfactions enzymatiques à des températures de l'ordre de 90 - 100°C, conditions particulièrement avantageuses pour l'obtention de solutions colloïdales de qualité, notamment en termes de solubilité et de stabilité de la viscosité.

Le traitement de modification peut également, à titre d'exemples non limitatifs, faire appel à une fluidification associant voie acide et enzymatique, à un traitement de dextrinification ou à un traitement de pyroconversion.

L'ensemble des moyens précités sont appliqués à la matière amylacée (déjà cationisée ou non) déjà contenue ou devant être contenue dans la composition selon l'invention,



de telle sorte que la masse moléculaire moyenne en poids de ladite matière soit généralement inférieure à  $10^7$  daltons, de préférence inférieure à  $5 \times 10^6$  daltons.

De manière avantageuse, cette masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre  $10^4$  et  $4 \times 10^6$  daltons.

La Société Demanderesse a en effet constaté que la mise en œuvre de matières amylacées cationiques dégradées présentant des masses moléculaires situées dans les gammes ci-dessus mentionnées était garante non seulement d'une très bonne efficacité des compositions selon l'invention notamment comme additifs de papeterie autres que des additifs de masse classiques ou de traitement des eaux industrielles mais également d'une très bonne stabilité de celles-ci en termes de comportement lors des opérations de manipulation, de stockage, de transport, de pompage et d'introduction dans/sur les milieux d'application comme par exemple les circuits et équipements papetiers, les émulsions d'agent de collage, les compositions de crépage, surfaçage ou couchage, les suspensions de minerais ou les eaux destinées à la consommation.

Selon une autre variante de la composition utilisable selon l'invention, celle-ci présente un indice de densité de charge « IDC » supérieur à 600, de préférence supérieur à 650, ledit indice étant déterminé selon la formule ci-après :

$$\text{IDC} = \frac{\text{Densité de charge de la composition en } \mu\text{eqv/g}}{\text{-----}}$$

Taux d'azote total de la composition en %

La densité de charge est mesurée sur un détecteur de charges de particules comme décrit ci-après dans l'EXEMPLE 1.

Le taux d'azote total est mesuré selon la méthode KJELDAHL classique et exprimé en sec sur le poids sec de la composition.

5 L'indice IDC susmentionné reflète l'efficacité avec laquelle des groupements azotés, apportés lors de l'étape de cationisation, se fixent effectivement sur la matière amylacée contenue dans ladite composition et, par là même, en augmente la densité de charge.

10 La Société Demanderesse a trouvé que des compositions selon l'invention présentant un indice IDC compris entre 660 et 800 pouvait très avantageusement être utilisées comme additifs papetiers ou additifs de traitement des eaux industrielles.

15 De telles valeurs d'indice IDC sont très significativement supérieures aux valeurs trouvées ou déduites pour les produits de l'art antérieur et qui sont généralement inférieures à 600, voire inférieures à 500, du fait notamment de la présence importante d'espèces azotées non fixées (réactif cationique et ses produits d'hydrolyse)  
20 dans ces produits, les rendant par ailleurs non ou peu exploitables dans certaines applications comme le traitement de l'eau potable.

C'est le cas notamment des compositions de la gamme « RAIFIX » précitée mais également de l'amidon hautement  
25 cationique exemplifié dans le brevet WO 97/35068 susmentionné et pour lequel il est annoncé un DS de 0,48 soit un taux d'azote fixé théorique de 2,7 % - 2,8 % environ (sec/sec) pour une densité de charge de 1,32 meqv/g soit 1320 µeqv/g. Un tel produit présente donc un indice  
30 IDC d'environ 1320/4, soit d'environ 330.

Le pH de la composition selon l'invention peut atteindre, voire dépasser, la valeur de 10 mais selon une autre variante préférentielle, la composition amyliacée conforme à l'invention présente un pH inférieur à 9, de  
5 préférence compris entre 4 et 8,5, ledit pH étant mesuré de manière classique et ce, sur une composition dont la MS a été ajustée (si besoin) à une valeur de 20 % comme décrit pour la préparation d'un échantillon selon le test A susmentionné.

10 Ces gammes de pH distinguent également catégoriquement les compositions revendiquées des produits de l'art antérieur de la gamme « RAIFIX », beaucoup plus alcalins et donc potentiellement plus nocifs et corrosifs tant pour l'homme que pour les équipements. Ces gammes de  
15 pH permettent donc également d'envisager des domaines applicatifs autres que ceux réservés, en pratique, aux dits produits de l'art antérieur.

En suite de quoi, on dispose d'un nouveau moyen apte à être utilisé efficacement tant comme additif papetier  
20 autre qu'un additif de masse classique que comme additif de traitement des eaux industrielles, en particulier en tant qu'agent de réduction des substances gênantes contenues dans les circuits d'eau et/ou retenues sur les équipements de procédés, papetiers ou non, ou en tant qu'additif dans  
25 la préparation des compositions d'agents de collage du papier.

En outre, comme l'a constaté la Demanderesse, ce moyen est particulièrement bien adapté, en particulier :

- en tant qu'additif dans la préparation de  
30 compositions de crêpage, surfaçage ou couchage du papier,

- en tant qu'additif dans la préparation de compositions contenant des azurants optiques, des colorants et/ou des polymères synthétiques tels que les polyacrylamides ou les polyvinylamines, lesdites  
5 compositions étant elles-mêmes utilisables comme additifs de papeterie autres que des additifs de masses classiques.

Les ratios pondéraux polymère(s) synthétique(s) / matière(s) amylacée(s) cationique(s) peuvent notamment se situer entre 1/100 et 100/1, lesdits ratios étant exprimés  
10 en poids secs de polymère(s) synthétique(s) d'une part et de matière(s) amylacée(s) cationique(s) d'autre part.

De manière avantageuse, ce moyen consiste en particulier, comme il sera exemplifié par ailleurs, en une composition amylacée telle que décrite ci-avant et  
15 caractérisée en ce qu'elle présente :

- un taux d'azote fixé compris entre 0,4 et 1,5 % (sec/sec), et

- une viscosité, déterminée selon ledit test A, comprise entre 10 et 800 mPa.s.

20 La Société Demanderesse a notamment trouvé que d'une part, ce taux d'azote pouvait avantageusement se situer entre 0,5 et 1,5 % et en particulier entre 0,6 et 1,5 % et que d'autre part, cette viscosité pouvait avantageusement se situer dans la gamme allant de 50 à 700 mPa.s.

25 De manière surprenante, elle a observé que des compositions utilisables selon l'invention fluidifiées et présentant, selon le test A, une viscosité comprise dans cette gamme préférentielle, permettaient d'atteindre, en regard de compositions selon l'invention présentant le même  
30 taux d'azote fixé mais une viscosité supérieure, une densité de charge plus élevée.

De manière particulièrement avantageuse, les compositions utilisables selon l'invention présentent par ailleurs une matière sèche (MS) supérieure à 15 % et inférieure à 45 %, en particulier comprise entre 18 et 40 %.

Le concept général de la présente invention repose également sur l'utilisation d'une matière amylacée cationique présentant un taux d'azote fixé au plus égal à 2 % et une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à  $10^7$  daltons pour la préparation d'une composition amylacée conforme à l'une ou l'autre des variantes décrites ci-avant.

De manière avantageuse, ladite matière amylacée cationique a été obtenue par traitement, avant, pendant et/ou après cationisation, de préférence après cationisation, d'une matière amylacée par au moins une enzyme choisie dans le groupe comprenant les enzymes de branchement (EC 2.4.1.18) et les cyclodextrines glycosyltransférases ou « CGTases » (EC 2.4.1.19), thermostables ou non.

Le concept général de la présente invention repose également sur l'utilisation d'une matière amylacée cationique présentant :

- un taux d'azote fixé au plus égal à 2 %,
  - une masse moléculaire en poids inférieure à  $10^7$  daltons,
  - une viscosité, selon le test A, au plus égale à 1600 mPa.s, et
  - un indice IDC supérieur à 600,
- pour la préparation d'une composition amylacée utile comme additif de papeterie autre qu'un additif de masse

classique ou comme additif de traitement des eaux industrielles.

La Société Demanderesse a par ailleurs trouvé que, parmi les compositions amyliacées susdécrites, utilisables  
5 conformément à l'invention, certaines étaient  
avantageusement utilisables également dans d'autres  
domaines d'applications, et notamment en association avec  
des matières actives utilisables en papeterie de masse  
comme les agents de collage, les polymère(s)  
10 synthétiques(s), les azurant(s) optique(s) et/ou les  
colorant(s).

De telles associations peuvent se faire au sein d'un même additif de masse ou par mise en œuvre séparée, simultanée ou non, des composants de telles associations.

15 Les ratios pondéraux entre polymère(s) synthétique(s) et matière(s) amyliacée(s) lors de telles associations peuvent notamment se situer entre 1/100 et 100/1 (sec/sec).

Selon une autre variante, les compositions selon l'invention sont caractérisées par un taux d'azote fixé  
20 sélectionné entre 0,5 et 1,5 %, notamment compris entre 0,6 et 1,5 % et une viscosité, déterminée selon le test A, sélectionnée entre 10 et 800 mPa.s, notamment comprise entre 50 et 700 mPa.s.

Les compositions selon l'invention peuvent présenter  
25 un pH qui atteint, voire dépasse, la valeur de 10. Cependant, elles présentent de préférence un pH inférieur à 9, en particulier compris entre 4 et 8,5, et un indice de densité de charge IDC supérieur à 600.

A la connaissance de la Demanderesse, de telles  
30 compositions ainsi sélectionnées constituent de nouveaux produits dont l'intérêt industriel résulte notamment de

leur aptitude à être obtenus par des procédés simples et peu coûteux à partir de toutes matières amylacées et à être utilisés efficacement et en toute innocuité dans toutes les applications, papetières ou non, faisant appel communément  
5 aux matières amylacées cationiques (y compris la papeterie de masse et le traitement des eaux), voire à des applications comme par exemple la préparation de compositions contenant des azurants optiques, non connues pour faire appel à de telles matières.

10 Comme indiqué, lesdites compositions amylacées peuvent, au moment de leur mise en œuvre, déjà constituer une association, en toutes proportions, entre la matière amylacée cationique hydrolysée et une ou plusieurs matières  
15 autres et constituer notamment des additifs de papeterie (de masse ou non) ou de traitement des eaux associant ladite matière amylacée cationique et une matière active choisie dans le groupe comprenant les agents de collage, les azurants optiques, les colorants et les polymères synthétiques.

20 Par ailleurs et comme l'a constaté la Demanderesse, l'hydrolyse de la matière amylacée cationique peut parfaitement être opérée alors que ladite matière a déjà été mise en présence d'une autre matière active, par exemple, un polyacrylamide, au sein de l'additif.

25 Selon une autre variante, lesdites compositions amylacées peuvent ne contenir que la matière amylacée cationique hydrolysée en tant que matière active et être associées, par utilisation séparée, simultanée ou non, à un ou plusieurs autres additifs de papeterie (de masse ou non)  
30 ou de traitement des eaux contenant d'autres matières actives telles que celles précitées.

A titre d'exemple, une composition amylacée selon l'invention peut être utilisée :

5       - en association avec une matière active tel qu'un polyacrylamide au sein d'un même additif mis en œuvre en partie humide (« wet-end ») du procédé papetier,

      - en association avec une matière active tel qu'un azurant optique ou un colorant au sein d'un même additif mis en œuvre en papeterie de masse ou lors d'une opération de surfacage ou de couchage du papier,

10       - en association avec un polyacrylamide en vue du traitement d'une eau industrielle, le polyacrylamide étant introduit séparément, simultanément ou non, de ladite composition amylacée,

      - en association avec un azurant optique et/ou un  
15   colorant, en partie humide du procédé papetier, les matières étant introduites séparément, simultanément ou non, au même endroit du circuit (par ex, au niveau du pulpeur) ou à des endroits différents du circuit (par ex, l'azurant optique au niveau du pulpeur et la composition  
20   amylacée en aval de celui-ci).

      En suite de quoi, la présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition amylacée telle que décrite ci-avant selon laquelle ladite composition amylacée est associée, simultanément ou non, à au moins une  
25   autre matière active choisie de préférence parmi les agents de collage, les azurants optiques, les colorants et les polymères synthétiques, en particulier les polyacrylamides ou les polyvinylamines.

      La présente invention va être décrite de façon encore  
30   plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.



EXEMPLE 1

Une poudre de fécule de pomme de terre présentant un taux d'azote total de 1,48 % (sec/sec) et obtenue en phase sèche conformément au brevet FR 2.434.821 précité, est  
5 délayée et mise en suspension dans de l'eau déminéralisée froide de telle sorte à obtenir un lait d'amidon cationique à 31 % de matière sèche (« MS »).

Différents échantillons dudit lait sont traités avec des taux variables d' $\alpha$ -amylase de type « FUNGAMYL 800 L ».  
10 Le traitement de conversion enzymatique est effectué en cuve ouverte par montée de la température de 20 à 95°C en 20 minutes puis un palier de 5 minutes à 95°C, l'objectif étant de pouvoir obtenir des compositions amy lacées cationiques présentant une viscosité Brookfield (mesurée à  
15 25°C et à 20 tours/minute) d'environ 300 à 3000 mPa.s et une MS d'environ 20-22 %.

En pratique, les solutions colloïdales obtenues présentent une MS finale de 21,5 %. Pour chacune des solutions obtenues, on mesure, en fonction du taux d'enzyme  
20 dégradante mis en œuvre (exprimé en % / poids sec du lait initial), les caractéristiques ci-après :

- de viscosité Brookfield à 25°C et 20 tours/minute, exprimée en mPa.s, et
- de densité de charge, exprimée en micro équivalent  
25 /gramme de poids sec de solution ( $\mu\text{eqv/g}$ ) et mesurée sur un détecteur de charges de particules de type « MUTEK PCD02 » associé à un dispositif de titration automatique de type « METTLER DL21 ».

Les résultats obtenus sont repris ci-dessous :

	Taux d'enzyme	Viscosité	Densité de charge
	(%)	(mPa.s)	( $\mu$ eqv/g)
	0	-	950
	0,010	2600	980
5	0,020	800	970
	0,025	380	1006
	0,030	320	1022

De manière surprenante, on note que dans le cas  
 10 présent d'un amidon cationique de taux d'azote fixé au plus  
 égal à 2 %, en l'occurrence 1,5 % environ, et fluidifié par  
 voie enzymatique en discontinu, la densité de charge tend à  
 augmenter significativement alors que le degré de  
 fluidification augmente. La densité de charge est ici  
 15 maximale pour les échantillons présentant, à une MS de  
 21,5 %, une viscosité inférieure à 800 mPa.s et notamment  
 inférieure à 380 mPa.s, ce qui correspondrait à une  
 viscosité inférieure à environ 700 mPa.s et notamment  
 inférieure à environ 330 mPa.s si la MS avait été ajustée à  
 20 20 % selon le test A.

La Société Demanderesse a par ailleurs constaté que  
 l'ensemble des compositions à base d'amylacé cationique  
 fluidifié décrites ci-dessus présentaient une remarquable  
 stabilité au stockage, aucun phénomène d'augmentation de  
 25 viscosité ou de rétrogradation n'étant observé après 17  
 jours ou 4 mois de stockage à 25°C.

#### EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on effectue une conversion  
 30 enzymatique en continu de la fécule de pomme de terre  
 cationique à 1,48 % d'azote total décrite dans l'EXEMPLE 1.

Pour cela, on réalise un mélange d'enzyme « FUNGAMYL 800 L » et d'eau à raison de 6,7 millilitres de ladite enzyme pour 100 litres d'eau. La fécule cationique est ensuite fluidifiée de manière continue dans les conditions  
5 suivantes :

- débit du mélange eau/enzyme : 90 l/h,
- débit de poudre de fécule cationique : 60 kg/h,
- d'où obtention d'un lait à 40 % de MS environ,
- durée de réaction : 30 minutes,
- 10 - température de réaction : 60°C.

L'activité enzymatique est inhibée par passage dans un tube d'inhibition pendant 1 minute 30 secondes à 140°C. Dans ces conditions, des MS finales de l'ordre de 26-30 % sont obtenues qui sont particulièrement avantageuses  
15 puisque permettant d'atteindre des viscosités inférieures à 2000 mPa.s et notamment comprises entre 250 et 500 mPa.s.

En outre, dans le cas particulier d'une composition présentant une MS finale de 28 %, on a effectué des prélèvements au cours du temps et mesuré la densité de  
20 charge en fonction de la viscosité.

Les résultats obtenus sont repris ci-dessous :

	Viscosité	Densité de charge
	(mPa.s)	(µeqv/g)
	250	970
25	300	975
	375	980
	405	980
	450	950
	500	965

On remarque que dans le cas présent d'une fluidification enzymatique menée en continu et d'une gamme de viscosités (250-500 mPa.s à 28 % MS) correspondant globalement à une fluidification moyenne, il n'y a pas  
5 corrélation entre viscosité et densité de charge.

En tout état de cause, dans le cadre de cet exemple, il apparaît qu'en regard des valeurs de densité de charge obtenues, des viscosités de 300 à 400 mPa.s environ sont particulièrement avantageuses.

10 La dilution de telles compositions aux fins d'en ajuster la MS à une valeur de 20 % conformément au test A sus décrit, donne alors des viscosités préférentielles inférieures à 150 mPa.s et notamment de l'ordre de 100 à 130 mPa.s.

15

### EXEMPLE 3

Dans le cadre de cet exemple, on effectue la cationisation d'un dérivé d'amidon, en l'occurrence de la maltodextrine GLUCIDEX® 2 issu d'amidon de maïs waxy et  
20 commercialisée par la Demanderesse. On réalise une solution aqueuse à 50 % de MS de ce dérivé, laquelle est portée à une température de 70-80°C. On y ajoute ensuite respectivement 40 % de réactif cationique de type TMAEP tel que décrit dans le brevet FR 2.434.821 précité, et 1,5 % de  
25 soude, ces pourcentages étant exprimés en poids sec/poids sec de maltodextrine.

Après réaction (5 heures à 50°C) et neutralisation à un pH de 6,7, on obtient une composition amylacée présentant une MS de 49 % et dont la viscosité, mesurée  
30 après ajustement de la MS à 20 % conformément au test A, est de 40 mPa.s environ.

La matière amylacée cationique contenue dans ladite composition présente un taux d'azote fixé de 1,8 % (sec/sec), ce qui indique un rendement de fixation du réactif cationique de l'ordre de 83 % compte tenu du taux d'azote total (2,16 %) apporté par le réactif de cationisation.

#### EXEMPLE 4

Dans cet exemple, on compare les caractéristiques de compositions amylacées selon l'invention telles que décrites ci-avant en regard de celles mesurées sur une composition amylacée cationique commercialisée sous l'appellation « RAIFIX 120 » en vue de son utilisation comme agent de réduction des matières gênantes présentes dans les circuits papetiers et désignée ci-après « COMPOSITION T ». Les compositions conformes à l'invention, désignées ci-après COMPOSITIONS 1, 2 et 3, résultent respectivement des EXEMPLES 1, 2 et 3 précédents.

Les caractéristiques mesurées concernent la matière sèche (« MS » en %), le pH, le taux d'azote total (« N TOTAL » en % sec/sec), le taux d'azote fixé (« N FIXE » en % sec/sec), la viscosité Brookfield mesurée à 20 % de MS, à 25°C et 20 tr/min selon le test A (« VISCOSITE » en mPa.s), la masse moléculaire moyenne en poids de la matière amylacée cationique contenue dans la composition (« MM » en millions de daltons ou  $10^6$  d, déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur de diffusion de la lumière), la densité de charge (« DC » en  $\mu\text{eqv/g}$ ) et l'indice IDC correspondant au rapport DC/N TOTAL.

On obtient les résultats ci-après :

		COMPOSITION			
		T	1	2	3
	MS	19,9	21,5	28	49
	PH	11,0	5,8	5,8	7,3
5	N TOTAL	4,6	1,5	1,5	2,2
	N FIXE	2,5	1,2	1,2	1,8
	VISCOSITE 2600		220	100	40
	MM	22,3	1,5	3,0	0,3
	DC	2250	1022	980	1300
10	IDC	489	690	662	722

Il en résulte globalement que les COMPOSITIONS selon l'invention, lesquelles contiennent une matière amylacée à la fois significativement moins cationisée et plus fluidifiée que celle contenue dans la COMPOSITION T selon l'art antérieur, présentent un indice IDC élevé, nettement supérieur à celui de ladite COMPOSITION T.

Ces valeurs élevées d'indice IDC, supérieures à 600, voire même à 650, traduisent une meilleure fixation de l'azote apporté par l'étape de cationisation et par là même une présence réduite de résidus azotés et salins au sein desdites COMPOSITIONS 1 à 3.

#### EXEMPLE 5

La COMPOSITION T (non conforme à l'invention) et les COMPOSITIONS 2 et 3 décrites ci-avant (conformes à l'invention), sont testées comparativement en tant qu'agents de réduction des substances gênantes, anioniques ou non (collectivement désignées « pitches » ci-après), susceptibles d'être contenues dans les circuits d'eau (et/ou retenues sur les équipements), papetiers ou non.

Dans le cas présent, le milieu d'application consiste en une pâte à papier constituée globalement, en poids, d'environ 80 % de pâtes chimiques vierges (mélange de feuillus et résineux) et 20 % de cassés de production. Elle présente une concentration d'environ 10 g/kg, une conductivité d'environ 1400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , un potentiel Zéta de - 13,4 mV, un pH de 7,7 et une densité de charge, mesurée sur le surnageant passé sur filtre de 140  $\mu\text{m}$ , de 85  $\mu\text{eq}/\text{l}$ .

Les COMPOSITIONS T, 2 et 3, dont la MS a été ajustée à 20 %, sont introduites dans ladite pâte à raison de 0,3 % (sec/sec). Le temps de contact entre chacune des COMPOSITIONS et la pâte est de 5 minutes, sous agitation de 1000 tr/min.

Un essai est mené en l'absence de toute composition amylacée. La numération des « pitches » se fait classiquement sur cellule de THOMAS à partir des « eaux sous toile » récupérées suite au traitement précité et passées sur filtre de 30  $\mu\text{m}$ .

Les résultats obtenus de Potentiel Zéta (« POTENTIEL » en mV), de densité de charge (« SCD » en  $\mu\text{eq}/\text{l}$ ) et nombre de « pitches » (« PITCHS » en milliers ou  $10^3/\text{mm}^3$  d'eau sous toile filtrée) sont repris ci-après :

	POTENTIEL	SCD	PITCHS
SANS COMPOSITION	- 13,4	85	49,6
COMPOSITION T	- 3,9	19	13,6
COMPOSITION 2	- 8,3	62	13,2
COMPOSITION 3	- 6,2	48	16

Ces résultats montrent que des COMPOSITIONS selon l'invention, bien que présentant un taux d'azote relativement faible, sont parfaitement efficaces comme agents de réduction des « pitches ». Elles sont globalement

aussi efficaces que la COMPOSITION T, laquelle est cependant plus difficile à préparer et très significativement plus cationisée et donc plus coûteuse et beaucoup plus chargée en résidus divers.

5           La COMPOSITION 2, en particulier, est remarquablement adaptée à cette application. La Demanderesse a par ailleurs observé qu'elle pouvait être également utilisée comme agent de floculation de boues biologiques et/ou minérales issues de stations d'épuration ou agent de clarification des eaux  
10 de machine à papier.

#### EXEMPLE 6

Dans le cadre de cet exemple, on étudie les propriétés émulsifiantes de la COMPOSITION 2 selon  
15 l'invention se présentant sous forme de colle à 27 % de MS. A 100 g de ladite colle, contenant donc 27 g au total de matière amylacée cationique, on ajoute 13,5 g de l'agent de collage « FIBRAN 76 » à base d'anhydride alcénylsuccinique (« ASA »).

20           La composition de collage obtenue, laquelle présente un rapport pondéral matière amylacée (poids sec) / agent de collage de 2/1, est ensuite soumise à un traitement important de cisaillement, à savoir une homogénéisation 5 minutes à 20.000 tours / minute.

25           L'émulsion ainsi obtenue est ensuite diluée, sans agitation, avec de l'eau de forage dans une fiole jaugée de 1 litre de façon à obtenir une émulsion de « FIBRAN 76 » à 1,35 % d'agent de collage (« EMULSION 1 »), une partie de l'EMULSION 1 étant rediluée, dans les mêmes conditions, aux  
30 fins d'obtenir une émulsion à 0,3 % d'agent de collage (« EMULSION 2 »).



Des observations menées périodiquement pendant une durée de 54 heures montrent que les EMULSIONS 1 et 2 ainsi obtenues restent parfaitement stables et homogènes.

5                    EXEMPLE 7

Dans le cadre de cet exemple, on prépare un additif conforme à l'invention en traitant un amidon cationique par une enzyme de branchement du glycogène telle que décrite au niveau de l'EXEMPLE 4 du brevet WO 00/66633 précité.

10                   On prépare à cette fin une solution d'enzyme diluée en apportant 150 millilitres de ladite enzyme dans 2 litres d'eau déminéralisée, eau dont la température est préalablement amenée puis maintenue à 30°C et le pH compris entre 7 et 8.

15                   On introduit alors, par saupoudrage lent, dans ladite solution d'enzyme diluée, de la fécule de pomme de terre identique à celle utilisée dans l'EXEMPLE 1, i.e présentant un taux d'azote total de 1,5 % environ (sec/sec) et un taux d'azote fixé de 1,2 % environ (sec/sec).

20                   Cette opération est menée de façon à ce que l'introduction la plus régulière possible permette d'obtenir une solution colloïdale de ladite fécule de pomme de terre cationique d'une concentration comprise entre 110 et 120 g/l sans gonflement ni dépense d'énergie nécessaire à l'agitation excessifs.

25                   Pendant cette phase de préparation, la température est soigneusement maintenue à 30°C, le pH dans une gamme comprise entre 6 et 8, de préférence 6,5 à 7.

30                   Dans ces conditions, la transformation est poursuivie pendant 4 heures.

Elle est interrompue par désactivation de l'enzyme consistant en un maintien à 95°C pendant 15 minutes.

En pratique, la solution colloïdale obtenue au terme de l'ensemble de ces opérations présente une MS finale de  
5 10 % et les caractéristiques ci-après :

- Viscosité Brookfield : 50 mPa.s (25°C-20 t/min)
- Densité de charge (DC) : 922 µeqv/g
- IDC : 615
- Masse moléculaire moyenne en poids (MM) :  $3,2 \times 10^6$   
10 daltons environ.

On note que dans le cas présent d'une transformation enzymatique par enzyme de branchement, la viscosité relativement faible obtenue, laquelle donnerait une valeur significativement inférieure à 300 mPa.s selon le test A,  
15 est compatible avec le maintien d'une masse moléculaire en poids relativement élevée, i.e supérieure à  $2 \times 10^6$  daltons.

La composition amylacée obtenue présente, en tant que telle ou après concentration à une MS de 21,5 % environ,  
20 une stabilité au stockage encore supérieure à celle observée pour les compositions résultant de l'EXEMPLE 1.

#### EXEMPLE 8

Dans le cadre de cet exemple, on prépare une  
25 composition amylacée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'EXEMPLE 7, si ce n'est que :

- 1) La fécule de pomme de terre présente un taux d'azote total de 1,1 % environ (sec/sec) et un taux d'azote fixé de 1,0 % environ (sec/sec).
- 30 2) La transformation par l'enzyme de branchement est menée pendant 45 minutes (au lieu de 4 heures), et

3) La MS finale de la solution colloïdale obtenue est de 16,3 % (au lieu de 10 %).

La composition amylacée ainsi obtenue présente les caractéristiques suivantes :

- 5           - Viscosité Brookfield     : 625 mPa.s
  - Densité de charge (DC) : 716  $\mu\text{eqv/g}$
  - IDC                         : 650
  - Masse moléculaire moyenne en poids (MM) :  $2,5 \times 10^6$
- daltons environ.

10           Elle présente une remarquable stabilité au stockage.

En outre, la Société Demanderesse a vérifié que ladite composition pouvait tout à fait convenir en tant qu'agent de réduction des matières gênantes présentes dans les circuits papetiers puisque, dans les conditions de test

15           décrites dans l'EXEMPLE 5 ci-avant, ladite composition a permis d'obtenir des effets comparables à ceux observés avec les COMPOSITIONS 2 ou 3, en l'occurrence un potentiel Zéta de - 6,4 mV, une valeur de densité de charge (SCD) de 65  $\mu\text{eq/l}$  et un nombre de « pitches » de  $16,4 \times 10^3 / \text{mm}^3$

20           d'eau sous toile filtrée.

#### EXEMPLE 9

Dans le cadre de cet exemple, on étudie l'intérêt d'une composition amylacée conforme à l'invention dans le

25           cadre de son association avec un azurant optique et, éventuellement, des colorants.

La composition amylacée conforme à l'invention a été obtenue par conversion enzymatique, par alpha-amylase, d'une féculé de pomme de terre cationique présentant un

30           taux d'azote total de 1,65 % environ et un taux d'azote fixé de 1,5 % environ.

Elle se présente sous la forme d'une colle dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Matière sèche (MS) : 27,9 %
- Viscosité Brookfield : 450 mPa.s (25°C - 20 t/min)
- 5 - Densité de charge : 1056 µeqv/g
- IDC : 640 environ

Dans le cas présent, les matières actives sont introduites dans la masse d'une pâte à papier constituée pondéralement d'environ :

- 10 - 20 % de pâte kraft de résineux
- 60 % de pâte kraft de feuillus, et
- 20 % de cassés

Avant introduction de ladite pâte dans un dispositif de désintégration, on introduit successivement dans l'eau de remplissage dudit dispositif :

15 a) soit une composition amylacée cationique décrite ci-dessus soit un polyacrylamide cationique et ce, en quantité équivalente à la MS de ladite composition amylacée puis,

20 b) un azurant optique et ce, en quantité égale à environ 5 fois la quantité de produit cationique mis en œuvre en a) puis, éventuellement, un mélange de colorants et ce, en quantité égale à environ 2,5 fois la quantité de produit cationique mis en œuvre en a).

25 Après introduction de la pâte et désintégration de celle-ci pendant 30 minutes, on confectionne des feuilles présentant un grammage de 80 g/m<sup>2</sup> environ à l'aide du matériel « TECHPAP ».

30 On effectue essentiellement sur celles-ci des mesures de blancheur et de fluorescence.

Les résultats obtenus ont montré globalement que la composition amyliacée conforme à l'invention, contenant une matière amyliacée cationique convertie enzymatiquement, permet d'atteindre une efficacité de l'azurant optique au moins aussi élevée, généralement supérieure, à celle obtenue avec le polymère cationique synthétique et ce, tant en présence qu'en absence de matières colorantes.

#### EXEMPLE 10

Dans le cadre de cet exemple, on étudie l'intérêt de compositions amyliacées, conformes ou non à la présente invention, dans le domaine du traitement des eaux et ce, dans le cadre d'associations avec un coagulant synthétique, en l'occurrence le polyacrylamide cationique « PERFORM PA 9430 » commercialisé par HERCULES.

Pour les ESSAIS A, B et C, on teste ledit polyacrylamide en association avec une colle amyliacée à base respectivement :

- ESSAI A : d'une féculé de pomme de terre cationique à 0,64 % d'azote fixé environ (sec/sec), non hydrolysée et donc non conforme à la présente invention,

- ESSAI B : d'une féculé de pomme de terre cationique à 1,5 % d'azote fixé environ (sec/sec), hydrolysée par alpha amylase conformément à l'invention, ou

- ESSAI C : d'une féculé de pomme de terre cationique (azote fixé : 1,5 % environ en sec/sec), hydrolysée par enzyme de branchement conformément à l'invention.

On réalise en outre un essai témoin (« ESSAI T ») pour lequel ledit polyacrylamide n'est pas associé à une composition amyliacée.

Pour l'ensemble de ces essais, on traite un effluent de papeterie présentant un taux de matières en suspension de l'ordre de 1,6 g/l.

5 L'échantillon d'effluent prélevé est immédiatement mis sous agitation. On réalise ensuite la succession d'étapes ci-après :

- A t = 1 minute : introduction (ESSAIS A à C) ou non (ESSAI T) de la composition amylacée dans l'effluent agité et ce, avec un taux d'introduction de 0,03 °/°° (sec/sec),

10 - A t = 6 minutes : introduction du coagulant synthétique (ESSAIS T et A à C) et ce, à raison de 0,001 °/°°, exprimé en poids commercial / poids sec de l'effluent,

- A t = 7 minutes : arrêt de l'agitation,

15 - de t = 7 minutes à t = 9 minutes : observation de la décantation,

- A partir de t = 12 minutes : mesures de la matière sèche du surnageant (« MSS » en g/l) et de la densité optique du surnageant (« DO »).

20 On obtient les résultats ci-après pour les ESSAIS T et A, non conformes à l'invention et ESSAIS B et C, conformes à l'invention.

	MSS g/l	DO
ESSAI T	0,335	4,6
25 ESSAI A	0,304	5,0
ESSAI B	0,244	4,4
ESSAI C	0,216	4,3

30 Ces résultats montrent globalement que les compositions amylacées conformes à l'invention peuvent être avantageusement utilisées dans le traitement des eaux,

notamment en association avec un polymère synthétique tel qu'un polyacrylamide cationique (cf ESSAIS B et C).

5 Ces compositions amy lacées permettent d'améliorer très significativement l'épuration d'effluents en réduisant la matière sèche et la densité optique du surnageant et ce, de manière beaucoup plus importante que ce qui peut être obtenu avec une composition amy lacée non conforme à l'invention (cf ESSAI A).

10 La composition amy lacée testée dans l'ESSAI C, à base de matière amy lacée cationique convertie par une enzyme de branchement, apparaît comme particulièrement performante en association avec un polyacrylamide cationique.

#### EXEMPLE 11

15 Dans le cadre de cet exemple, on associe au sein d'un même additif, utilisable en papeterie (de masse ou non) ou en traitement des eaux, une matière amy lacée cationique hydrolysée conformément à l'invention et un polyacrylamide cationique tel que le produit « PRAESTOL 853 BC »  
20 commercialisé sous forme poudre par STOCKHAUSEN.

Une telle association peut avantageusement se faire, comme dans le cas présent, par mise en présence l'une de l'autre de la matière amy lacée et de la matière synthétique dès avant l'étape de conversion visant à hydrolyser la  
25 matière amy lacée cationique.

On réalise un lait d'amidon à 30 % de MS à partir de la même poudre de fécule de pomme de terre cationique que celle utilisée dans l'EXEMPLE 1. On ajoute alors à la suspension 5 % dudit polyacrylamide cationique, ce  
30 pourcentage étant exprimé en poids de polyacrylamide commercial sur le poids d'amidon sec.

On ajoute ensuite 0,15°/°° d'alpha amylase de type « FUNGAMYL 800 L », exprimé en poids de produit commercial par rapport au poids sec d'amidon.

5 Le traitement de conversion enzymatique est alors effectué en cuve ouverte par montée de la température de 20 à 95°C en 20 minutes avec de la vapeur vive puis un palier de 5 minutes à 95°C en vue d'inhiber l'enzyme.

On ajuste ensuite la MS de la composition obtenue à une valeur de 22 % environ.

10 La composition amyliacée obtenue, associant matière amyliacée cationique hydrolysée et polyacrylamide cationique, présente les principales caractéristiques suivantes :

- MS : 22,2 %
- 15 - Viscosité Brookfield : 1500 mPa.s (25°C - 20 t/min)
- Densité de charge : 1040 µeqv/g

On remarque que la viscosité de cette composition est augmentée en regard de celle obtenue, en absence de polymère synthétique, avec 0,15°/°° d'alpha amylase selon  
20 l'EXEMPLE 1.

Cependant cette viscosité est conforme à l'objectif fixé, à savoir au plus égale à 1600 mPa.s (selon le test A).

25 En outre, des observations faites par la Demanderesse montrent que cette composition reste stable, même après un stockage de 25 jours à 25°C, et que la matière amyliacée cationique hydrolysée qu'elle contient est parfaitement solubilisée.



**REVENDEICATIONS**

1. Utilisation, comme additif de papeterie autre qu'un additif de masse classique ou comme additif de traitement des eaux, d'une composition amylacée contenant  
5 au moins une matière amylacée cationique, caractérisée en ce que ladite composition présente :

- un taux d'azote fixé au plus égal à 2 %, de préférence compris entre 0,1 et 1,9 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de  
10 composition, et

- une viscosité, déterminée selon un test A, au plus égale à 1600 mPa.s, de préférence comprise entre 5 et 1500 mPa.s.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée  
15 en ce que la composition amylacée présente un taux d'azote fixé compris entre 0,2 et 1,5 %.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la matière amylacée cationique présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure  
20 à  $10^7$  daltons, de préférence inférieure à  $5 \times 10^6$  daltons.

4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que la matière amylacée cationique présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre  $10^4$  et  $4 \times 10^6$  daltons.

25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la composition amylacée présente un indice de densité de charge IDC supérieur à 600, de préférence supérieur à 650.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée  
30 en ce que la composition amylacée présente un indice IDC compris entre 660 et 800.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la composition amyliacée présente un pH inférieur à 9, de préférence compris entre 4 et 8,5.

5           8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la composition amyliacée présente :

- un taux d'azote fixé compris entre 0,4 et 1,5 %, et
- une viscosité, déterminée selon un test A,
- 10           comprise entre 10 et 800 mPa.s.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que la composition amyliacée présente :

- un taux d'azote fixé compris entre 0,5 et 1,5 %, et
- 15           - une viscosité comprise entre 50 et 700 mPa.s.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la composition amyliacée présente une matière sèche supérieure à 15 % et inférieure à 45 %, de préférence comprise entre 18 et 40 %.

20           11. Utilisation d'une matière amyliacée cationique présentant un taux d'azote fixé au plus égal à 2 % et une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10<sup>7</sup> daltons pour la préparation d'une composition amyliacée utilisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

25           12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la matière amyliacée cationique a été obtenue par traitement d'une matière amyliacée, avant, pendant et/ou après sa cationisation, de préférence après sa cationisation, par au moins une enzyme choisie dans le

30           groupe comprenant les enzymes de branchement (EC 2.4.1.18) et les cyclodextrines glycosyltransférases (EC 2.4.1.19), thermostables ou non.

13. Utilisation d'une composition amyliacée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou préparée

selon l'une des revendications 11 ou 12 comme agent de réduction des substances gênantes contenues dans les circuits d'eau et/ou retenues sur les équipements de procédés, papetiers ou non, comme additif dans la  
5 préparation des compositions d'agents de collage utilisées en papeterie, notamment comme agent de protection desdits agents, comme additif dans la préparation de compositions de crêpage, de surfacage ou de couchage du papier, ou comme additif dans la préparation de compositions contenant des  
10 azurants optiques, des colorants et/ou des polymères synthétiques, notamment des polyacrylamides ou des polyvinylamines.

14. Composition amylacée contenant au moins une matière amylacée cationique, caractérisée en ce que ladite  
15 composition présente :

- un taux d'azote fixé compris entre 0,5 et 1,5 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de composition, et
- une viscosité, déterminée selon un test A, comprise  
20 entre 10 et 800 mPa.s.

15. Composition amylacée selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle présente :

- un taux d'azote fixé compris entre 0,6 et 1,5 %, et
- une viscosité comprise entre 50 et 700 mPa.s.

25 16. Composition amylacée selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle présente :

- un pH inférieur à 9, de préférence compris entre 4 et 8,5, et
- 30 - un indice de densité de charge IDC supérieur à 600.

17. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, comme additif de papeterie ou comme additif de traitement des eaux industrielles.

5           18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que la composition amylacée est associée, simultanément ou non, à au moins une autre matière active choisie, de préférence, parmi les agents de collage, les azurants optiques, les colorants et les  
10 polymères synthétiques, en particulier les polyacrylamides ou les polyvinylamines.

          19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que le ratio pondéral polymère(s) synthétique(s) / matière(s) amylacée(s) cationique(s) est  
15 compris entre 1/100 et 100/1, lesdits ratios étant exprimés en poids secs de polymère(s) synthétique(s) d'une part et de matière(s) amylacée(s) cationique(s) d'autre part.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01801

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B31/12 D21H17/28 C02F1/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) &amp; JP 11 012979 A (SEIKO KAGAKU KOGYO CO LTD), 19 January 1999 (1999-01-19) cited in the application abstract &amp; DATABASE WPI Week 199914 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 156595 abstract</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2001

Date of mailing of the international search report

20/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01801

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Week 197425  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 1974-10028V  XP002161931  SUZUKI OSAMU ET AL.: "Cationic starch of low molecular weight and low viscosity"  &amp; JP 48 069885 A (HONNEN OIL KK),  21 September 1973 (1973-09-21)  abstract  &amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 22,  3 June 1974 (1974-06-03)  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 122662,  abstract</p>	14-16
X	<p>BE 626 712 A (CORN PRODUCTS COMPANY)  cited in the application  page 13 -page 15  page 3, paragraph 3 -page 5, paragraph 1</p>	1-19
X	<p>FR 2 434 821 A (ROQUETTE FRERES)  28 March 1980 (1980-03-28)  cited in the application    example VII; tables I,III</p>	1-4, 7-11, 13-15, 17-19
A	<p>FR 2 100 125 A (A.E.STALEY MANUFACTURING COMPANY) 17 March 1972 (1972-03-17)</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11012979	A	19-01-1999	NONE	
JP 48069885	A	21-09-1973	NONE	
BE 626712	A		NONE	
FR 2434821	A	28-03-1980	BE 878532 A DE 2935338 A GB 2063282 A,B IT 1122927 B NL 7906515 A,B,	29-02-1980 20-03-1980 03-06-1981 30-04-1986 04-03-1980
FR 2100125	A	17-03-1972	BE 768901 A CA 951441 A DE 2131560 A DK 134806 B GB 1339841 A IT 944675 B JP 53038270 B NL 7108759 A,B, US 3842005 A	23-12-1971 16-07-1974 05-01-1972 24-01-1977 05-12-1973 20-04-1973 14-10-1978 04-01-1972 15-10-1974

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01801

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08B31/12 D21H17/28 C02F1/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08B D21H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 1999, no. 04,  30 avril 1999 (1999-04-30)  &amp; JP 11 012979 A (SEIKO KAGAKU KOGYO CO  LTD), 19 janvier 1999 (1999-01-19)  cité dans la demande  abrégé  &amp; DATABASE WPI  Week 199914  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 156595  abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-19

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*g\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lensen, H



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI  Week 197425  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 1974-10028V  XP002161931  SUZUKI OSAMU ET AL.: "Cationic starch of  low molecular weight and low viscosity"  &amp; JP 48 069885 A (HOHNEN OIL KK),  21 septembre 1973 (1973-09-21)  abrégé  &amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 22,  3 juin 1974 (1974-06-03)  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 122662,  abrégé</p>	14-16
X	<p>BE 626 712 A (CORN PRODUCTS COMPANY)  cité dans la demande  page 13 -page 15  page 3, alinéa 3 -page 5, alinéa 1</p>	1-19
X	<p>FR 2 434 821 A (ROQUETTE FRERES)  28 mars 1980 (1980-03-28)  cité dans la demande</p> <p>exemple VII; tableaux I,III</p>	1-4, 7-11, 13-15, 17-19
A	<p>FR 2 100 125 A (A.E.STALEY MANUFACTURING  COMPANY) 17 mars 1972 (1972-03-17)</p>	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11012979 A	19-01-1999	AUCUN	
JP 48069885 A	21-09-1973	AUCUN	
BE 626712 A		AUCUN	
FR 2434821 A	28-03-1980	BE 878532 A DE 2935338 A GB 2063282 A, B IT 1122927 B NL 7906515 A, B,	29-02-1980 20-03-1980 03-06-1981 30-04-1986 04-03-1980
FR 2100125 A	17-03-1972	BE 768901 A CA 951441 A DE 2131560 A DK 134806 B GB 1339841 A IT 944675 B JP 53038270 B NL 7108759 A, B, US 3842005 A	23-12-1971 16-07-1974 05-01-1972 24-01-1977 05-12-1973 20-04-1973 14-10-1978 04-01-1972 15-10-1974